

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-294099**

(43)Date of publication of application : **21.10.1994**

---

(51)Int.Cl.

D21H 19/44

---

(21)Application number : **05-083057**

(71)Applicant : **mitsubishi paper mills ltd**

(22)Date of filing : **09.04.1993**

(72)Inventor : **ARAI TAKAO  
IGARASHI KOJI**

---

### (54) PIGMENT-COATED PAPER FOR PRINTING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-quality pigment-coated paper for printing, having excellent luster and strength of coated layer, free from coating unevenness and occurrence of coating defects.

CONSTITUTION: A coating solution of the coated layer comprises 0.5-2.5 pts.wt. of a polyvinyl alcohol based on 100 pts.wt. of total amount of pigment and the coating solution is applied by a curtain coating device.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] abandonment

[Date of final disposal for application] 04.10.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Unexamined Patent Publication No. 294099/1994

Date of Publication: October 21, 1994

Japanese Patent Application No. 83057/1993

Date of Application: April 9, 1993

Applicant: Mitsubishi Paper Mills Limited

[Document Name]

SPECIFICATION

[Title of the Invention]

PIGMENT-COATED PAPER AND PROCESS FOR PREPARING  
THE SAME

[Claims]

1. A pigment-coated paper for printing obtained by providing with a coated layer having pigment as a main component, wherein a coating solution of the coated layer comprises 0.5 to 2.5 parts by weight of polyvinyl alcohol based on 100 parts by weight of the pigment, and the coated layer is a coated layer applied by a curtain coating apparatus.

2. A process for preparing a pigment-coated paper for printing obtained by applying a coating solution having pigment as a main component onto a substrate, wherein polyvinyl alcohol is added in an amount of 0.5 to 2.5 parts by weight based on 100 parts by weight of the pigment, and the coating solution is applied using a curtain coating apparatus.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a pigment-coated paper for printing and a process for preparing the same, that is, a pigment-coated

paper for printing obtained by applying a coating solution containing a pigment onto a continuously running band-shaped substrate (hereinafter, referred to as "web"), and a method for preparing the same. Particularly, the present invention relates to printing paper, such as art paper and coated paper, and a process for preparing the same.

[Prior Art]

Pigment-coated paper has conventionally been used as printing paper because smoothness and gloss are high and absorbency of ink is uniform, in comparison to non-coated woodfree paper. Particularly in recent years, visualization of printed matter is increasing and demands regarding printing paper are becoming diversified. Furthermore, a wide variety of printing methods such as photogravure method, rotary offset method and sheet-fed offset method are used and therefore printing paper having characteristics adapted to each printing method has been developed. Also, improvement in printing speed with the purpose of efficient production and mass production is progressing rapidly.

In such a situation, printing paper to which a pigment is coated is required to have the following properties:

- (1) excellent gloss and smoothness
- (2) no coating unevenness and coating defects
- (3) coated layer strength for durability to high speed printing and multi-coloring.

Although a variety of coating methods can be used for coating pigment to printing paper, examples are a blade coating method, a rod

coating method, an air knife coating method and a roll coating method. However, in these coating methods, when stability of the process is taken into consideration, the type and amount of a water-soluble binder included in the coating solution must be limited and therefore, a water-soluble binder, which largely effects improvement of quality, cannot be added. As a result, high quality printing papers cannot be obtained.

That is, polyvinyl alcohol is used as a water-soluble binder for forming a coated layer of coated paper, since polyvinyl alcohol has the advantages that high strength of the coated layer is obtained and properties of the coating solution do not change due to decay caused in a natural water-soluble binder, even when compounded to the coating solution in a relatively small amount. However, since fluid characteristics of the coating solution containing polyvinyl alcohol exhibits dilatant flow behavior, polyvinyl alcohol has a possible disadvantage of acting as an obstacle in the coating operation.

For example, in coating operation using a blade coating method or a rod coating method, coating defects such as streaks and scratches easily occur. Particularly, since a coating solution containing polyvinyl alcohol exhibits dilatant behavior, when a blade or a rod is used, the space of the measuring zone directly beneath the blade or rod must be set narrow, which increases the probability of occurrence of streak or scratch.

In this way, all sections in which streak or scratch occurs are defective, leading to large loss with respect to production efficiency and cost. Also, these coating defects become much more noticeable as the

coating speed increases and as a result, production efficiency and improvement in quality cannot both be achieved simultaneously.

In the coating method, water or the binder component in the coating solution excessively permeates into the web, between supplying an excessive amount of the solution and measurement, and as a result the coating solution becomes concentrated, which further increases the probability of occurrence of streaks or scratches. Moreover, the composition of the solution scraped off as an excessive amount differs from that of the solution before supply. Therefore, the composition of the coating solution varies over time and a product having constant quality cannot be obtained.

The air knife coating method tends to easily give a pattern in the coated layer which is characteristic of an air knife and this is particularly significant when a coating solution containing polyvinyl alcohol is used. The reason is because when using an coating solution containing polyvinyl alcohol exhibiting dilatant behavior, the speed of the jet stream flowing out of an air doctor must be set higher than when using a coating solution without polyvinyl alcohol and a vortex flow occurs. This significantly reduces the gloss and the smoothness of the surface of the coated layer, leading to not only decrease in quality but also serious obstacles in printing. This tendency becomes much more noticeable as the coating speed increases and as a result, production efficiency and improvement in quality cannot both be achieved simultaneously.

There are various kinds of roll coating methods depending on

the combination of rolls but basically the roll coating method is a coating method in which a plurality of rolls are combined and the amount of the coating solution is measured by transferring the solution between the rolls to transfer onto a web. This coating method tends to give a pattern characteristic to rolls and when a coating solution containing polyvinyl alcohol is used, unevenness in peeling called a "split pattern" often occurs when peeling the coating roll surface and the web after transferring, thereby not only reducing the gloss and the smoothness of the coated surface and decreasing the quality but also becoming serious obstacles in printing. As the coating speed increases, this tendency becomes noticeable.

In this way, a coating method has not been realized, in which a coating solution containing polyvinyl alcohol, which improves the strength of the coated layer and does not cause coating defects resulting from change in properties of the coating solution due to decay of the coating solution by a relatively small amount and provides a high quality pigment-coated paper for printing, can be coated without decreasing surface quality and causing coating defects.

[Problems to be Solved by the Invention]

The object of the present invention is to prevent coating unevenness and coating defects caused when applying a coating solution containing polyvinyl alcohol, which is effective for giving high strength of coated layer, and to obtain a high quality pigment-coated paper for printing having high gloss and smoothness.

[Means for Solving the Problems]

The present invention provides a pigment-coated paper for printing, which has excellent gloss and no coating unevenness and coating defects and exhibits coated layer strength sufficient for enduring high-speed printing, by applying a coating solution containing 0.5 to 2.5 parts by weight of polyvinyl alcohol based on 100 parts by weight of a pigment by a curtain coating apparatus, and a process for preparing the same.

In the curtain coating method, the viscosity when spreading in the coating line area serves as an important operational factor for forming an even coated layer on a supporting body. That is, when the viscosity under shearing force is low, "turbulence" of localized circulating flow occurs in the coating line area at which the curtain film is transferred onto the supporting body and an even coated layer cannot be obtained.

By adding polyvinyl alcohol, the viscosity of the coating solution can be increased and particularly in curtain coating, the viscosity when spreading, which is especially important in a curtain coating, in the contacting area between the curtain film and the web (hereinafter referred to as coating line area) can be increased.

In view of such a situation, the present inventors investigated the amount of polyvinyl alcohol to be added and as a result found that by adding 0.5 to 2.5 parts by weight of polyvinyl alcohol based on 100 parts by weight of pigment, a pigment-coated paper exhibiting excellent coated layer strength and excellent gloss and ink receptivity can be obtained. That is, a coating solution containing less than 0.5 part by weight of



polyvinyl alcohol has little effect on increasing viscosity when spreading in the coating line area and sufficient strength for the coated layer cannot be obtained. Furthermore, the stability of the curtain film may become poor and the curtain may break, causing coating defects. On the other hand, when the amount of polyvinyl alcohol is more than 2.5 parts by weight, gloss and ink receptivity decrease and viscosity becomes too high, causing air accompanying phenomenon in the coating line area and evenness of the coated layer is significantly decreased.

The present invention is characterized in that the coated layer is applied by a curtain coating method as mentioned above. However, a method for obtaining a pigment-coated paper for printing, which has excellent gloss and no coating unevenness and coating defects and exhibits coated layer strength sufficient for enduring high-speed printing, by adding 0.5 to 2.5 parts by weight of polyvinyl alcohol based on 100 parts by weight of the pigment to the coating solution for forming a coated layer and applying the coating solution using a curtain coating apparatus, is not yet found.

Hereinafter, embodiments of the present invention are described in detail based on the attached drawings. Fig. 1 is a schematic diagram of an apparatus for coating pigment-coated paper for printing, which is an embodiment of the present invention. The coating solution prepared beforehand is sent to coater head 1 by supplying pump 12 from coating solution storage tank 11.

The inside of the coater head 1 comprises manifold 6 and slit 2, both of which are subjected to high-precision finishing. The supplied

coating solution fills manifold 6. In the narrow space in which the solution passes through when sent to slit 2, the influence of dynamic pressure due to pumping by pump 12 is reduced and the pressure distribution in the width direction is made even. The supplied coating solution flows out through lip 3 to form vertical curtain film 4.

The vertical curtain film 4 having an even profile in the width direction is contacted with the continuously running web 5 and coated onto the web 5. Edge guides 10a and 10b are provided so as to have a width broader than the width of web 5 but not exceeding that of coater head 1 and the vertical curtain film is formed to have a width broader than the width of web 5. The reason that the vertical curtain film 4 is formed to have a width broader than the width of web 5 is to prevent excessively thick coating of the coated layer on both ends of vertical curtain film 4. The coating solution flowing down exceeding the width of web 5 is collected into receiver 9 and returned to coating solution storage tank 11 to be used again for coating. Also, when coating is interrupted due to breakage of web 5, the coating solution is collected in receiver 9.

In the coating line area between continuously running web 5 and vertical curtain film 4, wind shielding wall 8 is provided in order to shield the air flow accompanying web 5 and ensure that vertical curtain film 4 reaches web 5 without disturbance due to circulating air stream near the curtain. The transporting direction of web 5 is changed by roll 7 immediately before the coating line area and thereby the effect of air accompanying web 5 to the coating line area is minimized.

In order to coat the formed vertical curtain film 4 in a stable

state, some height is required from web 5 to the outflowing part at the bottom of coater head 1. In this embodiment, the height can be adjusted. The height suitable for stabilizing the vertical curtain film 4 is 60 to 300 mm, preferably 100 to 250 mm, more preferably 120 to 180 mm.

The present invention is not limited to the above-mentioned embodiments and various modifications may be made. The width of the curtain film formed was set to be larger than the width of web 5 in the embodiment mentioned above to prevent increase in the amount coated on both ends of the coated layer. When the increase in the coated amount is small or it does not really matter or when the increase is resolved by employing the method disclosed in JP-B-49-14130 or any other methods for prevent increase in the coated amount, the width of the vertical curtain film may be equal to or a little smaller than the width of web 5.

Moreover, a profile adjustment mechanism or a profile controlling mechanism may be attached to the curtain head. An opening ratio profile adjustment mechanism attached to slit 2 as shown in Fig.1 is used to obtain a more even coated amount profile in the width direction.

A polymerization degree of polyvinyl alcohol used in the present invention is preferably at least 400. When the polymerization degree is low, the amount required to obtain the viscosity necessary for obtaining an even coating amount is large and problems such as decrease in gloss occur.

Polyvinyl alcohol used in the present invention preferably has

a hydrolysis degree of 90 to 99%. When the hydrolysis degree is less than 90%, wet strength is low and when the hydrolysis degree is more than 99%, progression of crystallization is significant, causing decrease in ink receptivity.

In the present invention, the viscosity of the coating solution is usually preferably adjusted in the range of 50 to 1000 cps. When the viscosity of the coating solution is lower than 50 cps, the solution film is disturbed in the coating line and transfer to the web cannot be conducted in a stable state. When the viscosity of the coating solution is more than 1000 cps, air accompaniment tends to occur and the coated layer becomes uneven.

In the present invention, a coating solution having pigment as a main component refers to a solution in which a pigment, binder and another additive are dissolved or dispersed together in water and the concentration of the pigment, binder and other additive is 10 to 70 % by weight. The compounding ratio of the pigment and the binder is usually at least 5 parts by weight, preferably 10 to 70 parts by weight of the binder based on 100 parts by weight of the pigment

Examples of the pigment for the coated paper used in the present invention include satin white, kaolin, clay, calcium carbonate, titanium oxide, aluminum hydroxide, zinc oxide, barium sulfate, calcium sulfate, silica, mica, active clay, lake, plastic pigment and binder pigment.

Besides polyvinyl alcohol, examples of the binder used in the present invention include generally known adhesives such as various

copolymers including styrene-butadiene type, vinyl acetate-acrylic type, ethylene-vinyl acetate type, butadiene-methyl methacrylic type and vinyl acetate-butyl acrylate type copolymer; synthetic adhesives such as a maleic anhydride copolymer, isobutene-maleic anhydride copolymer and acrylic acid-methyl methacrylate type copolymer; oxidized starch, etherized starch, esterified starch, enzyme modified starch and cold water-soluble starch obtained by flash drying the above-mentioned starch and natural adhesives such as casein and soy protein. Also, various auxiliaries usually added in pigment for coated paper such as a thickener, water retention agent, water resistant agent and colorants may be used if needed.

The coating composition of the present invention obtained in this way is coated on one side or both sides of the web in a single layer or a plurality of layers. When coating the bottom layer in multi-layer coating, a coating apparatus other than a curtain coating apparatus may be used and furthermore wet-on-wet coating may also be adopted, in which the upper layer is coated before the lower layer coating is dried.

Examples of the web used in the present invention include commonly used woodfree paper, mechanical paper, groundwood paper, machine coated paper, art paper, cast-coated paper, synthetic paper, resin coated paper and plastics film.

In the present invention, the coated amount of the coating solution having pigment as a main component is at least 1 g/m<sup>2</sup>, preferably 3 to 30 g/ m<sup>2</sup>, based on dry weight.

[Function]

The present invention provides a pigment-coated paper for printing, which has excellent gloss and no coating unevenness and coating defects and exhibits coated layer strength sufficient for enduring high-speed printing, by applying a coating solution containing 0.5 to 2.5 parts by weight of polyvinyl alcohol based on 100 parts by weight of a pigment by a curtain coating apparatus.

[Examples]

Hereinafter, the present invention is explained in detail based on Examples, but the present invention is not limited thereto. "Part(s)" and "%" described below are weight standards.

Example 1

A coating solution having the following composition with a solid content concentration of 55% was prepared. The coating solution was coated on woodfree paper having a basic weight of 78 g/m<sup>2</sup> (absolute dry mass) using a curtain coating apparatus at a coating speed of 400 m/minute so that the coated amount in absolute dry mass was 15 g/m<sup>2</sup> to prepare a pigment-coated paper for printing.

Calcium carbonate heavy (Carbital 90)	20 parts
First class kaolin (Ultra white 90)	50 parts
Second class kaolin (Kaobright)	25 parts
Satin white	5 parts
Polyvinyl alcohol	2.3 parts

(PVA-117 available from Kuraray Co., Ltd.)

Styrene butadiene latex	13 parts
Polyacrylic acid dispersant	0.3 part
Ammonia	0.1 part

#### Example 2

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 1.5 parts of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Example 3

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 0.7 part of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Comparative Example 1

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 3.2 parts of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Comparative Example 2

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 2.8 parts of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Comparative Example 3

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 0.4 part of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Comparative Example 4

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 0.2 part of polyvinyl alcohol was added in the coating solution.

#### Comparative Example 5

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 1.3 parts of polyvinyl alcohol was added in the coating solution and a blade coating apparatus was used as the coating apparatus.

#### Comparative Example 6

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 1.4 parts of polyvinyl alcohol was added in the coating solution and an air knife coating apparatus was used as the coating apparatus.

#### Comparative Example 7

A pigment-coated paper for printing was prepared in the same manner as in Example 1 except that 1.3 parts of polyvinyl alcohol was



added in the coating solution and an offset gravure coating apparatus was used as the coating apparatus.

The pigment-coated paper for printing obtained in this way was subjected to super calender finishing and evaluated regarding the following five properties.

1) Blank paper glossiness

The glossiness of the specimen after calender treatment was measured at an incident angle of  $75^\circ$  and reflection angle of  $75^\circ$  using a Murakami type gloss meter.

2) Printed glossiness

The glossiness of the specimen after calender treatment was measured at an incident angle of  $60^\circ$  and reflection angle of  $60^\circ$  using a Murakami type gloss meter. Printing was conducted by a Roland 4-color offset printing machine and glossiness of the overprinted part of the four colors was measured.

3) Strength of the coated layer

A specific amount of ink (IPI ink No.7) was printed onto the specimen using a RI-II type printing test machine and immediately thereafter, transferred to another coated paper. The degree of peeling of the coated layer was visually observed. Evaluation was conducted in five steps, in which 5 signified that no peeling had occurred.

4) Coating unevenness

The specimen were immersed in an water-isopropyl alcohol solution of ammonium chloride and the base paper layer was baked at

130°C. The coating properties of the coated layer to the base paper was visually observed to evaluate the evenness of the coated layer. Evaluation was conducted in five steps, in which 5 signified that unevenness is not observed at all in the coating properties, 4 signified that some unevenness is observed, 3 signified that unevenness is observed to the degree that the base paper is not exposed, 2 signified that the base paper is exposed and unevenness in ink receptivity when printing is expected and 1 signified that the base paper was significantly exposed and obstacles in printing such as picking are serious.

#### 5) Coating defect

Coating defect refers to defects due to an uncoated or excessively coated part. Coating defects are detected by an optical defect detector installed in the coating apparatus. The ratio of the length of the defects to the coating length was defined as the defect rate. Coating defects detectable with the defect detector are defects due to uncoated parts such as streaks and scratches and defects due to overcoated parts such as impurities. Defects having a width of 0.3 mm or more are detectable by the detector. In consideration of the margin when removing the defects, the length of a defect is defined as the length to which 1 m is added before and behind the defect. For example, when the actual length of a defect is 0.1 m, the length of the defect is noted as 2.1 m.

Table 1

	Coating method	Amount of PVA (part(s))	Gloss Blank paper %	Gloss Printed paper %	Strength of coated layer	Unevenness in coating	Coating defects %
Ex. 1	Curtain	2.3	65.2	76.1	5	5	0
Ex. 2	Curtain	1.5	67.1	77.0	5	5	0
Ex. 3	Curtain	0.7	69.9	77.1	5	5	0
Com. Ex. 1	Curtain	3.2	62.5	70.6	5	4	0
Com. Ex. 2	Curtain	2.8	63.7	73.9	5	4	0
Com. Ex. 3	Curtain	0.4	66.5	76.9	4	4	0
Com. Ex. 4	Curtain	0.2	65.0	76.0	3	3	1.2
Com. Ex. 5	Blade	1.3	64.7	77.0	5	5	1.4
Com. Ex. 6	Air knife	1.4	65.4	77.0	5	4	0
Com. Ex. 7	Gravure	1.3	61.1	69.3	4	2	0

The evaluation results are shown in Table 1. As indicated by Examples 1 to 3, when the amount of polyvinyl alcohol is 0.5 to 2.5 parts by weight and coating is conducted with a coating solution by a curtain coating apparatus, a pigment-coated paper for printing may be obtained, which has excellent gloss and coated layer strength and no coating unevenness and coating defects. As indicated by Comparative Examples 1 and 2, when the amount of polyvinyl alcohol is less than 0.5 parts by weight, coating unevenness due to unstable coating lines of the curtain film was observed. Also, as indicated by Comparative Examples 3 and 4, when the amount of polyvinyl alcohol is more than 2.5 parts by

weight, coating unevenness due to air accompaniment was observed. Furthermore, as indicated by Comparative Examples 5 to 7, when blade coating was used, coating defects occurred and when air knife coating and offset photogravure coating method were used, coating unevenness occurred.

[Effect of the Invention]

According to the present invention, a pigment-coated paper for printing, which has excellent gloss and coated layer strength and no coating unevenness and coating defects, can be obtained.

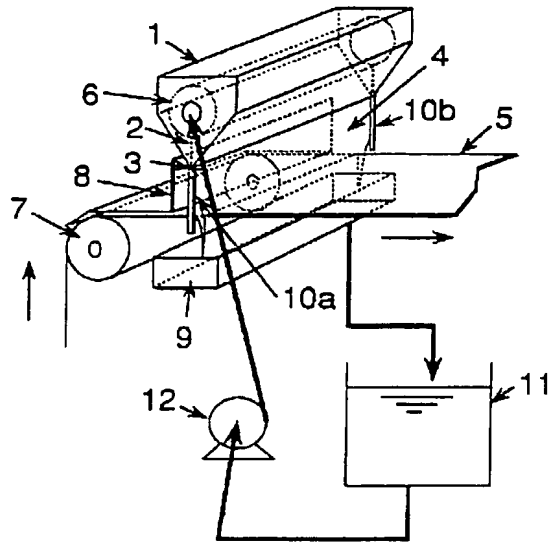
[Brief Description of Drawings]

Fig. 1 is a schematic diagram of curtain coating depicting an embodiment of the present invention.

[Explanation of the Reference Numerals]

- 1 Coater head
- 2 Slit
- 3 Lip
- 4 Curtain film
- 5 Web
- 6 Manifold
- 7 Roll
- 8 Wind shielding wall
- 9 Receiver
- 10a, 10b Edge guide
- 11 Storage tank
- 12 Supplying pump

Fig. 1



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-294099

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/44		7199-3B	D 2 1 H 1/ 28	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-83057

(22)出願日 平成5年(1993)4月9日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 荒井 隆夫

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 五十嵐 宏二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

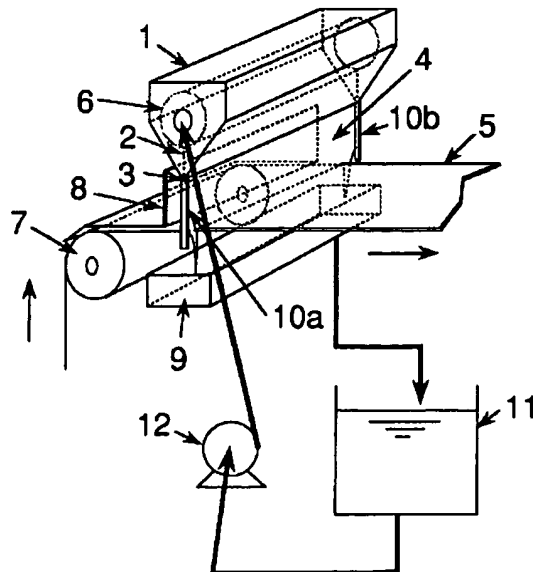
(54)【発明の名称】 印刷用顔料塗被紙及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高品質な印刷用顔料塗被紙を得ること。

【構成】 塗層の塗布液が顔料の総量100重量部に対し、ポリビニルアルコール0.5～2.5重量部含有するもので、該塗布液がカーテン塗布装置で塗布される。

【効果】 光沢及び塗層強度に優れ、塗布むら及び塗布欠点の発生がない印刷用顔料塗被紙が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料を主成分とする塗層を設けてなる印刷用顔料塗被紙において、該塗層の塗布液が、ポリビニルアルコールを、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部含有するものであり、該塗層がカーテン塗布装置により塗布された塗層であることを特徴とする印刷用顔料塗被紙。

【請求項2】 顔料を主成分とする塗布液を基材上に塗布してなる印刷用顔料塗被紙の製造方法において、ポリビニルアルコールを、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部添加し、カーテン塗布装置を用いて、該塗布液を塗布することを特徴とする印刷用顔料塗被紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、印刷用顔料塗被紙及びその製造方法に関し、顔料を含有する塗布液を連続走行する帯状の基材（以下、「ウェブ」と称する）に塗布した印刷用顔料塗被紙及びその製造方法に関するものである。特に、アート、コート紙等の印刷用紙及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、顔料塗被紙は、未塗布の上質紙と比較して平滑性、光沢が高く、インクの吸収性が均一であるため、印刷用紙として用いられている。特に近年、印刷物の視覚化が進み、印刷用紙に対する要求も多様化してきており、さらに、印刷方式もグラビア、輪転オフセット、枚葉オフセット等多種にわたり、それぞれの印刷方式に適合した特性を持つ印刷用紙の開発が進んでいる。また、効率生産あるいは大量生産を目的とした印刷速度の高速化も、急激に進んでいる。

【0003】このような状況のなかで、顔料塗布を行う印刷用紙に対する要求は、以下の通りである。

- ① 光沢及び平滑性に優れること
- ② 塗布むらや塗布欠点の発生がないこと
- ③ 印刷機の高速度化及び多色化に耐える塗層強度を有すること

【0004】ここで、顔料塗布を行う印刷用紙の塗布方式も多岐にわたるが、具体的には、ブレード塗布方式、ロッド塗布方式、エアナイフ塗布方式、ロール塗布方式を挙げることができる。しかしながら、これらの塗布方式では、塗布液に含まれる水溶性バインダーの種類や添加量を、工程の安定性を考慮すると、制約せざるを得ず、品質の向上に多大な効果を有する水溶性バインダーの添加を、断念することを余儀なくされ、高品質な印刷用紙を得ることが望めない状況にある。

【0005】すなわち、ポリビニルアルコールは、塗布液に比較的少量の配合で、高い塗層強度が得られ、天然の水溶性バインダーで発生する腐敗による塗布液性状の変化がないという特徴を有するため、塗被紙の塗層を構

成する水溶性バインダーとして用いられている。しかしながら、ポリビニルアルコールは、配合した塗布液の流動特性がダイラタント挙動を示すことから、塗布操作において障害となる要素を持っている。

【0006】例えば、ブレード塗布方式やロッド塗布方式では、塗布操作において、ストリークやスクラッチ等の塗布欠点が生じ易い。特に、ポリビニルアルコールを配合した塗布液は、ダイラタント挙動を示すため、ブレードあるいはロッドでは、ブレードあるいはロッド直下の計量部の間隙を狭くする必要があり、ストリークあるいはスクラッチが発生する確率は高くなる。

【0007】このように、ストリークやスクラッチが発生すると、発生部分は全て損紙となるため、生産の効率化やコストの面で、大きな損失となる。また、これらの塗布欠点の発生は、塗布速度が高速化されるほど、一層顕著なものとなり、生産の効率化と品質の向上が両立しない。

【0008】また、かかる塗布法は、余剰な液の供給から計量までの間に、ウェブに塗布液中の水あるいはバインダー成分が必要以上に浸入し、塗布液が高濃度化するため、ストリークやスクラッチの発生確率は、さらに高くなる。また、余剰分として掻き落とされた液は、供給前の液の組成と異なる。したがって、時間の経過とともに塗布液の組成が変化し、安定した品質の製品を得ることができない。

【0009】エアナイフ塗布方式は、エアナイフ特有のパターンを塗層に発生し易く、特にポリビニルアルコールを配合した塗布液を用いた場合に著しい。これは、ポリビニルアルコールを添加したダイラタント挙動を示す塗布液では、ポリビニルアルコールを添加しない塗布液に較べて、エアドクターから流出するジェット流の流速を高く設定する必要が生じ、これに伴って渦流が発生するためである。このことにより、塗層の表面の光沢、平滑度は著しく低下し、単に品質が低下するだけでなく、印刷時にも重大な障害となる。この傾向は、塗布速度を高くした場合に顕著なものとなり、生産の効率化と品質の向上が両立しない。

【0010】ロール塗布方式は、ロールの組み合わせ等により様々な形式のものが存在するが、基本的には、複数ロールを組み合わせてロール間での塗布液の転写により液を計量しウェブに転写する塗布方式である。かかる塗布方式は、ロール特有のパターンを発生し易く、また、ポリビニルアルコールを含有した塗布液を用いた場合には、塗布ロール面とウェブの転写後の剥離の際に、スプリットパターンと称される剥離ムラを生じ易く、塗布面の光沢、平滑性が低下し、品質が低下するだけでなく、印刷時にも重大な障害となる。この傾向は、塗布速度を高くすると顕著になる。

【0011】このように、比較的少量の添加で塗層強度が向上し、塗布液の腐敗等による塗布液の性状変化に起

因する塗布故障の発生のない高品質な印刷用顔料塗被紙を得ることができるポリビニルアルコールを含有した塗布液を、面質の低下、及び、塗布欠点の発生することなく塗布可能な塗布方式が存在しないのが現状であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い塗層強度を得るために効果的なポリビニルアルコールを含有した塗布液の塗布を行う場合に生じる塗布むらや塗布欠点の発生を防止し、光沢や平滑性の高い高品質な印刷用顔料塗被紙を得ることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリビニルアルコールを、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部含有した塗布液を、カーテン塗布装置により塗布することにより、光沢及び平滑性に優れ、塗布むらや塗布欠点の発生なく、高速印刷に耐え得る十分な塗層強度を有する印刷用顔料塗被紙及びその製造方法を提供するものである。

【0014】カーテン塗布においては、塗布線領域における伸張時の粘度が、支持体上に均一な塗層を形成する上で、重要な操作因子となる。つまり、剪断負荷時の粘度が低いと、カーテン膜が支持体に転移する塗布線領域で、局所的な循環流等の「乱れ」が発生し、均一な塗層を得ることができない。

【0015】ここで、ポリビニルアルコールを添加することにより、塗布液の粘度を上昇させることができ、特に、カーテン塗布において、重要なカーテン膜とウェブの接触する領域（以下、塗布線領域と称す）における伸張時の粘度を上昇させることができる。

【0016】かかる現状を鑑み、本発明者らが、ポリビニルアルコールの添加量に関して、検討を行った結果、添加量を、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部の範囲とすることにより、塗層強度に優れ、光沢及びインク着肉性に優れた印刷用顔料塗被紙が得られることが判明した。つまり、ポリビニルアルコールの添加部数が、0.5重量部より少ないと、塗布線領域における伸張時の粘度上昇に関する効果が低く、また、塗層に十分な強度が得られない。さらに、カーテン膜の安定性が低くなり、カーテンが破壊し、塗布故障が発生することがある。一方、2.5重量部より多いと、光沢あるいはインク着肉の低下が起り、また、粘度が高くなり過ぎ、塗布線領域において空気同伴現象が起り、塗層の均一性が著しく損なわれる。

【0017】本発明は、上記の如く、塗層をカーテン塗布方式により塗布することを特徴としている。しかしながら、かかる塗層を形成する塗布液に、ポリビニルアルコールを、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部添加し、カーテン塗布装置を用いて、該塗布液を塗布することにより、光沢及び平滑性に優れ、塗布むらや塗布欠点の発生がなく、印刷速度の高速化に耐える

塗層強度を有する印刷用顔料塗被紙を得る方法を開示したものは、未だ見あたらない。

【0018】以下、添付図面にに基づき、本発明の実施態様について詳細に説明する。図1は本発明の実施態様を示した印刷用顔料塗被紙塗布用の塗布装置の概略図である。予め調製された塗布液は塗布液貯蔵タンク11より、給液ポンプ12によって、コーターヘッド1へ送られる。

【0019】コーターヘッド1の内部はマニホールド6、スリット2からなり、それぞれ高精度の仕上げが施されている。供給された塗布液はマニホールド6に満たされ、更にスリット2に送られるときに通過する狭い間隙において、ポンプ12の送液による動圧の影響が軽減され、幅方向における圧力分布が均一化され、リップ3より流出し、垂直なカーテン膜4を形成する。

【0020】幅方向でプロファイルが均一となった垂直カーテン膜4は、連続走行しているウェブ5と接触し、ウェブ5に塗布される。ここでエッジガイド10a、10bはコーターヘッド1の幅を超えず、更にウェブ5の幅を超えて設けられ、垂直カーテン膜はウェブ5の幅を超えて形成される。垂直カーテン膜4がウェブ5の幅を超えて形成されているのは、垂直カーテン膜4の両端部における塗層の厚塗りを防止するためである。ウェブ5の幅を超えて流下する塗布液は、受液槽9に回収され、塗布液貯蔵タンク11に戻された後再び塗布される。また、ウェブ5が切断した時など塗布が中断された場合も、塗布液は受液槽9に回収される。

【0021】連続走行しているウェブ5と垂直カーテン膜4との塗布線領域にはウェブ5に同伴する空気流を遮蔽し、カーテン周辺の空気の回流などで垂直カーテン膜4が乱れることなくウェブ5に達するようにするため遮風板8が設けられている。また、ウェブ5の搬送方向は塗布線領域の直前でロール7により方向転換することにより、ウェブ5に同伴する空気の塗布線領域への影響を最小限にとどめるように構成されている。

【0022】形成させた垂直カーテン膜4を安定した状態で塗布するためには、ウェブ5からコーターヘッド1下部の流出部までの高さがある程度必要とされるが、本実施態様においてはその高さを制御することも可能であり、垂直カーテン膜4の安定に適した高さは60～300mm、好ましくは100～250mm、更に好ましくは120～180mmである。

【0023】本発明は、以上の実施態様に限定されることがなく、様々な変形が可能であることは言うまでもない。前述した実施態様において、形成したカーテン膜の幅はウェブ5の幅より大としたが、これは塗層両端部における塗布量の増加を防止するためであって、このような塗布量増加が小であるか、もしくはあまり問題とされない場合、または特公昭49-14130号公報等を開示される方法、その他塗布量増加防止方法を採用するこ



とにより解消しうる場合には、垂直カーテン膜をウェブ5の幅に一致させるか、あるいはこれより多少小としても差し支えない。

【0024】また、カーテンヘッドにプロファイル調整機構あるいは制御機構を付設することも可能である。図1に示されるスリット2に開度プロファイル調整機構を付設すると、幅方向でより均一な塗布量プロファイルを得ることができる。

【0025】本発明において使用されるポリビニルアルコールの重合度は、400以上が好ましい。これは、重合度が低すぎると、添加量当たりの塗布液の粘度上昇効果が低いため、均一な塗布量を得るために必要な粘度を得るために必要な添加量が多くなり、光沢低下などの障害の発生が問題となる。

【0026】本発明において使用されるポリビニルアルコールの鹸化度は、90～99%が望ましい。90%より小さいと、湿強度が低くなり、99%より高いと、結晶化の進行が著しく、インク着肉の低下を招く。

【0027】本発明において、塗布液の粘度範囲は、通常、50～1000cpsの範囲に調整されることが好ましい。塗布液の粘度が50cpsより低いと、塗布線で液膜が乱れて、ウェブへの転移が安定した状態で行うことができない。塗布液の粘度が、1000cpsを超えると、空気同伴が起り易くなり、塗層が不均一となる。

【0028】本発明において、顔料を主成分とする塗布液とは、顔料とバインダー、その他添加剤と共に水に溶解もしくは分散せしめた液であって、顔料、バインダー、その他添加剤の濃度が、10～70重量%のものを言う。顔料、バインダーの配合割合は、一般に顔料100重量部に対し、バインダーが5重量部以上、好ましくは、10～70重量部であることが望ましい。

【0029】本発明で用いる塗被紙用顔料としては、サチンホワイトの他、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、マイカ、活性白土、レーキ、プラスチックビグメント、バインダービグメント等が挙げられる。

【0030】本発明に用いられるバインダーとしては、ポリビニルアルコールのほか、スチレン・ブタジエン系、酢ビ・アクリル系、エチレン・酢ビ系、ブタジエン・メチルメタクリル系、酢ビ・ブチルアクリレート系等\*

\*の各種共重合体、無水マレイン酸共重合体、イソブテン・無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成系接着剤、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、酵素変性澱粉やそれらをフラッシュドライして得られる冷水可溶性澱粉、カゼイン、大豆蛋白等の天然系接着剤などのような一般に知られた接着剤が挙げられる。また、必要に応じて、増粘剤、保水剤、耐水化剤、着色剤等の通常の塗被紙用顔料に配合される各種助剤が適宜使用できる。

【0031】かくして得られた本発明の塗被組成物は、ウェブの両面ないし片面に、単層ないし多層コーティングされるものである。多層塗布における下層部の塗布には、カーテン塗布装置以外の塗布装置の使用も可能であり、さらに、下層塗布部を乾燥せずに上層塗布を行うウェットオンウェット塗布を行ってもよい。

【0032】本発明で使用されるウェブとしては、一般に使用される上質紙、中質紙、更紙、マシンコート紙、アート紙、キャストコート紙、合成紙、レジンコート紙、プラスチックフィルム等を含む。

【0033】本発明において、顔料を主成分とする塗布液の塗布量は乾燥重量基準で、1g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは、3～30g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0034】

【作用】顔料を主成分とする塗層の塗布液が、ポリビニルアルコールを、総顔料量100重量部に対して0.5～2.5重量部含有し、かかる塗布液を、カーテン塗布装置により塗布することにより、光沢及び平滑性に優れ、塗布むらや塗布欠点の発生なく、高速印刷に耐え得る十分な塗層強度を有する印刷用顔料塗被紙が得られる。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、以下に示す部および%はいずれも重量基準である。

【0036】実施例1

78g/m<sup>2</sup>の坪量（絶乾）の上質紙に、カーテン塗布装置により、絶乾の塗布量が15g/m<sup>2</sup>となるように、以下の配合の固形分濃度が5%の塗布液を調整し、塗布速度400m/minで塗布し、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、実施例1とした。

【0037】

市販重質炭酸カルシウム（カービタル90）	20部
市販1級カオリン（ウルトラホワイト90）	50部
市販2級カオリン（カオブライト）	25部
市販サチンホワイト	5部
市販ポリビニルアルコール（クラレ製PVA-117）	2.3部
市販スチレン・ブタジエン・ラテックス	13部
市販ポリアクリル酸系分散剤	0.3部
アンモニア	0.1部

## 【0038】実施例2

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、1.5部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、実施例2とした。

## 【0039】実施例3

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、0.7部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、実施例3とした。

## 【0040】比較例1

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、3.2部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例1とした。

## 【0041】比較例2

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、2.8部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例2とした。

## 【0042】比較例3

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、0.4部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例3とした。

## 【0043】比較例4

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、0.2部とした以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例4とした。

## 【0044】比較例5

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、1.3部とし、塗布装置としてブレード塗布装置を用いた以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例5とした。

## 【0045】比較例6

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、1.4部とし、塗布装置としてエアナイフ塗布装置を用いた以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例6とした。

## 【0046】比較例7

塗布液の配合のうち、ポリビニルアルコールの添加量を、1.3部とし、塗布装置としてオフセットグラビア塗布装置を用いた以外は、実施例1と同一の方法で、印刷用顔料塗被紙の作製を行い、比較例7とした。

【0047】かくして得られた印刷用顔料塗被紙は、ス

ーパーカレンダー仕上げを行い、以下の5項目に関して評価を行った。

## 【0048】1) 白紙光沢度

村上式光沢計を用い、入射角75°-反射角75°としてカレンダー処理後の試料の光沢度の測定を行った。

## 【0049】2) 印刷光沢度

村上式光沢計を用い、入射角60°-反射角60°として印刷後の試料の光沢度の測定を行った。印刷は、ローランド4色オフセット印刷機にて、4色の重色部の光沢度を測定した。

## 【0050】3) 塗層強度

RI-II型印刷試験機を使用して、一定量のインキ(1PIインキNo.7)を試料に印刷した直後、別の塗被紙に転写し、塗層の剥離程度を目視で判断した。評価基準は、全く剥離の観察されないものを5として、5段階評価を行った。

## 【0051】4) 塗布むら

塗層の均一性は、塩化アンモニウムの水-イソプロピルアルコール溶液に試料を浸漬後、130°Cで原紙層を焼き、塗層の原紙被覆性を目視で評価した。評価は、5段階評価とし、被覆性にムラが全く見られないものを5と判定し、ややムラが見られるものを4と判定し、原紙の露出がない程度のムラを3と判定し、原紙の露出が見られ、印刷時に着肉ムラが予想されるものを2と判定し、原紙面の露出が著しく、ビッキング等印刷時の障害が甚大であると予想されるものを1と判定した。

## 【0052】5) 塗布欠点

ここで塗布欠点とは、未塗布部あるいは塗布過剰部を伴う欠陥を指す。塗布欠点の検出は、塗布装置に設置した光学式の欠点検出装置により行い、塗布長さに対する欠点の長さをもって欠点率とした。欠点検出装置で、検出できる塗布欠点は、ストリーク、スクラッチ等の未塗布部分のある欠点と汚れ等の塗布過剰部であり、検出は、幅が、0.3mm以上のものであれば検出可能である。欠点の長さは、欠点部を削除するときの余白を考慮して、欠点の前後に1mを加えた長さとして、例えば、欠点の実際の長さが、0.1mの場合でも、欠点の長さは、2.1mとなる。

## 【0053】

【表1】

	塗布方式	P.V.A 添加量 部数	光沢 白紙 %印刷 %		塗層 強度	塗布 むら	塗布 欠点 %
実施例1	カーテン	2.3	65.2	76.1	5	5	0
2	"	1.5	67.1	77.0	5	5	0
3	"	0.7	69.9	77.1	5	5	0
比較例1	カーテン	3.2	62.5	70.6	5	4	0
2	"	2.8	63.7	73.9	5	4	0
3	"	0.4	66.5	76.9	4	4	0
4	"	0.2	65.0	76.0	3	3	1.2
5	ブレード	1.3	64.7	77.0	5	5	1.4
6	エアナイフ	1.4	65.4	77.0	5	4	0
7	グラビア	1.3	61.1	69.3	4	2	0

【0054】評価結果を、表1に示す。実施例1～3に示すように、塗布液のポリビニルアルコールの添加量が、0.5～2.5部の範囲で、カーテン塗布装置により塗布を行えば、光沢及び塗層強度に優れ、塗布むら及び塗布欠点の発生がない印刷用顔料塗被紙が得られる。比較例1、2に示すように、塗布液のポリビニルアルコールの添加量が、0.5部より少ない場合には、カーテン膜の塗布線の不安定化に伴う塗布むらの発生が見られた。また、比較例3、4に示すように、ポリビニルアルコールの添加量が2.5部より多い場合には、空気同伴に起因する塗布むらの発生が見られた。さらに、比較例5～7に示すように、ブレード塗布方式を用いた場合には、塗布欠点の発生が避けられず、エアナイフ塗布方式及びオフセットグラビア塗布方式では、塗布むらの発生が見られた。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、光沢及び塗層強度に優れ、塗布むら及び塗布欠点の発生がない印刷用顔料塗被

紙が得られる。

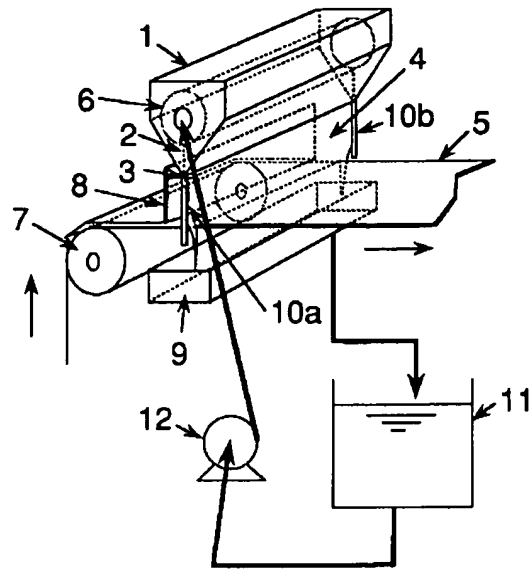
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示すカーテン塗布装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 コーターヘッド
- 2 スリット
- 3 リップ
- 4 カーテン膜
- 5 ウェブ
- 6 マニホールド
- 7 ロール
- 8 遮風板
- 9 受液槽
- 10 a、10 b エッジガイド
- 11 貯蔵タンク
- 12 給液ポンプ

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**